

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



JP6157895

Biblio

esp@cenet



THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP6157895
Publication date: 1994-06-07
Inventor(s): YOSHIDA KAZUO; others: 01
Applicant(s): ASAHI CHEM IND CO LTD
Requested Patent: ☐ JP6157895
Application Number: JP19920311937 19921120
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L71/12; C08K5/00; C08L21/00; C08L53/02; C08L77/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a thermoplastic resin compsn. excellent in mechanical properties, heat resistance and moldability by melt-milling a polyphenylene ether, a rubbery polymer and a specific component to form a disperse phase composed of the polyphenylene ether and the rubbery polymer and a continuous phase composed of a specific component.
CONSTITUTION: 100 pts.wt. resin component comprising (A) 25-70wt.% polyphenylene ether, (B) 25-70wt.% polyamide mixture composed of 6-nylon and 6,6-nylon, and (C) 1-30wt.% rubbery polymer is blended with (D) 0.05-5 pts.wt. compd. having a carboxyl group, an acid anhydride group, an epoxy group, an amino group or a hydroxyl group in the molecule thereof, followed by melt-milling to prepare a resin compsn. having a disperse phase composed of the components (A) and (C) and a continuous phase composed of the component (B). Usable melt-milling apparatuses therefore include an extruder, a kneader and a roll mill, among which an extruder is particularly suitable.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-157895

(43) 公開日 平成6年(1994)6月7日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 71/12	L Q P	9167-4 J		
C 0 8 K 5/00	K A J	7242-4 J		
C 0 8 L 21/00	L B M	8218-4 J		
53/02	L L Z	7142-4 J		
77/00	L Q V	9286-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平4-311937	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成4年(1992)11月20日	(72) 発明者	吉田 和郎 千葉県君津郡袖ヶ浦町中袖5番1 旭化成工業株式会社内
		(72) 発明者	中橋 順一 千葉県君津郡袖ヶ浦町中袖5番1 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 (A) ポリフェニレンエーテル (B) 6-ナイロンと6, 6-ナイロンのポリアミド混合物 (C) ゴム状重合体 とからなる樹脂成分に、(D) 分子内にカルボン酸基、酸無水物基、エポキシ基、アミノ基または水酸基を有する化合物 を配合して溶融混練りし、(B) 成分が連続相を、(A) 成分および(C) 成分が分散相を形成してなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物、およびこのものに、さらに(E) 特定の変成ブロック共重合体を樹脂成分として含有させたことを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【効果】 本発明の樹脂組成物は、本来のポリフェニレンエーテル、ポリアミドおよびゴム状重合体からなる組成物の優れた耐熱性、成形加工性、耐油性、機械的特性を、さらに向上した材料を提供する。本発明の樹脂組成物は、自動車、電気・電子部品等の各種用途に有用であり、さらに用途の拡大が期待出来る。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリフェニレンエーテル 25～70重量%、(B) 6-ナイロンと6, 6-ナイロンのポリアミド混合物 25～70重量%、(C) ゴム状重合体 1～30重量%とからなる樹脂成分 100重量部に、(D) 分子内にカルボン酸基、酸無水物基、エポキシ基、アミノ基または水酸基を有する化合物 0.05～5重量部を配合し、熔融混練して得られる(B)成分が連続相を、(A)成分及び(C)成分が分散相を形成してなる樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載の樹脂組成物において、更に(E) 共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも1個およびビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも、1個含有し、かつビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物の重量比が60/40以上97/3以下である組成のブロック共重合体を、不飽和ジカルボン酸及びその誘導体の中から選ばれた少なくとも1種を用い、その含有量が該ブロック共重合体100重量部当たり 0.05～5重量部である変性ブロック共重合体 0.1～10重量%を含有してなる樹脂成分(A)、(B)、(C)及び(E)の合計量100重量部に、(D)分子内にカルボン酸基、酸無水物基、エポキシ基、アミノ基または水酸基を有する化合物 0.05～5重量部を配合し、熔融混練して得られる(B)成分が連続相を、(A)成分及び(C)成分が分散相を形成してなる樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、機械的性質、耐熱性、成形加工性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリフェニレンエーテル樹脂は、寸法安定性、電気的特性、高荷重下での耐熱変形性、耐水性などに優れた樹脂であり、工業的にはポリスチレン系樹脂とブレンドされた形で幅広く利用されているが、耐油性および成形加工性に劣るという大きな欠点を有している。

【0003】 これに対し、ポリアミド樹脂は、機械的強度、耐油性、耐熱性などに優れ、最も代表的なエンジニアリングプラスチックの1つとして、多量に利用されている。しかしながら、このポリアミド樹脂は寸法安定性、吸湿性、高荷重下での耐熱変形性、乾燥時の耐衝撃性などの性質が他のプラスチックに比べて低いという欠点を有している。

【0004】 このため、前記の両樹脂のそれぞれの長所を生かし、両者の欠点を相補うことを目的として、両樹脂をブレンドすることが試みられ、これまで種々の組成物が提案されている。例えば両樹脂を単純にブレンドしたもの、特に熔融混合したブレンド樹脂が開示されている(特公昭45-997号公報、特公昭59-4166

2

3公報)。しかしながら、ポリフェニレンエーテルとポリアミドとは本来相溶しにくく、このような単純にブレンドしたものでは、機械的強度に優れた成形品を得ることができない。

【0005】 そのために、ポリフェニレンエーテル及びポリアミドと共に、相溶性改良剤としてスチレン系化合物と α 、 β -不飽和ジカルボン酸無水物との共重合体を配合し、さらに耐衝撃改良剤としてゴム状物質を添加した組成物(特公昭59-33614号公報)やポリフェニレンエーテル及びポリアミドと共に、他の成分として分子内に(a)炭素-炭素二重結合または三重結合及び(b)カルボキシル基や酸無水物基などの官能基を有する化合物を添加し、熔融混練りして得られた組成物(特公昭60-11966号公報)さらに、ゴム状物質を添加した組成物(特公昭56-49753号公報)が提案されている。しかしながら、これらの方法によって得られた組成物においても、十分な衝撃強度が得られない。一方、耐衝撃性を改良する方法として、分子内に炭素-炭素二重結合および酸無水物、カルボン酸、アミノ基、ヒドロキシ基を有する化合物により官能化されたポリフェニレンエーテルとポリアミドを熔融混合することからなる方法(特開昭63-500803号公表)が提案されている。しかしながら、ポリフェニレンエーテルとポリアミドを成分とする従来の組成物は、物性上なんらかの欠点を有し、成形流動性と耐熱性、耐衝撃性のバランスのとれた物性をもつ樹脂組成物は、これまで見いだされていなかった。

【0006】 これらの方法によって得られたポリフェニレンエーテル系樹脂とポリアミド系樹脂より成る樹脂組成物は、優れた耐熱性、成形加工性、耐油性、耐有機溶剤性、寸法安定性を有し、自動車部品、電気・電子部品、機械部品等広い分野で使用されてきた。しかしながら、こうした用途の拡大や省エネルギーおよびコストダウンのために軽量薄肉化の要求が高まっている。そのために、成形流動性と耐熱性、耐衝撃性のバランスにおいて、より一層の向上が望まれている。

【0007】

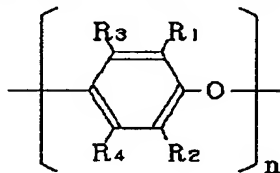
【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、ポリフェニレンエーテル、ポリアミドおよびゴム状重合体を基本成分とする樹脂組成物において、成形流動性と耐熱性および耐衝撃性のバランスを大幅に向上せしめた優れた樹脂組成物を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド及びゴム状重合体が特定の割合より成る樹脂組成物において、特定の二種類のポリアミドを用い、かつポリアミドが連続相を、ポリフェニレンエーテル及びゴム状重合体が分散相を形成してなる組成物において、その目的を達成し得ることを見出し、そ

の知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明は、1、(A)ポリフェニレンエーテル 25~70重量%、(B)6-ナイロンと6, 6-ナイロンのポリアミド混合物 25~70重量%および(C)ゴム状重合体 1~30重量%とからなる樹脂成分 100重量部に、(D)分子内にカルボン酸基、酸無水物基、エポキシ基、アミノ基または水酸基を有する化合物 0.05~5重量部、を配合して熔融混練し、(B)成分が連続相を、(A)成分および(C)成分が分散相を形成してなる樹脂組成物。2、およびこのものに、さらに(E)共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも1個およびビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックを少なくとも、1個含有し、かつビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物の重量比が60/40以上97/3以下である組成のブロック共重合体を、不飽和ジカルボン酸およびその誘*



【0012】(式中、R₁、R₂、R₃、R₄は、同一または異なるアルキル基、アリール基、ハロゲン、水素などの残基を示し、nは重合度を表す。)で示される繰り返し単位からなる重合体である。その具体例としては、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジエチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-nプロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-nブチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1, 4-フェニレン)エーテルなどの単独重合体及び、それらの繰り返し単位からなる共重合体などがあげられる。

【0013】また、これらのポリフェニレンエーテルは、その重合度が単独重合体、共重合体ともに固有粘度[η](クロロホルム溶液、30℃)で0.30~1.5、好ましくは0.40~1.0の範囲のものが好適に用いられる。本発明において(B)成分として用いられるポリアミドは、6-ナイロンと6, 6-ナイロンの混合物である。6-ナイロンと6, 6-ナイロンの混合比率は、5/95~50/50の範囲が好ましい。特に好ましくは、10/90~30/70の範囲である。6-ナイロンだけを用いた場合は耐熱性が劣り、6, 6-ナイロンだけを用いた場合は流動性と低温耐衝撃性が劣り

*導体の中から選ばれた少なくとも1種を用い、その含有量が該ブロック共重合体100重量部当たり、0.05~5重量部になるように変性した変性ブロック共重合体0.1~10重量%を含有してなる樹脂成分(A)、(B)、(C)及び(E)の合計量100重量部に、(D)分子内にカルボン酸基、酸無水物基、エポキシ基、アミノ基または水酸基を有する化合物0.05~5重量部を配合し、熔融混練して得られる(B)成分が連続相を、(A)成分及び(C)成分が分散相を形成してなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において(A)成分として用いられるポリフェニレンエーテルは、下記一般式(1)、

【0011】

【化1】

目的を達成することはできない。

【0014】本発明において(C)成分として用いられるゴム状重合体としては、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素添加スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソブレンブロック共重合体、水素添加スチレン-イソブレンブロック共重合体、エチレン-プロピレンエラストマー、エチレン系アイオノマー樹脂、ゴム状のコアと非ゴム状ポリマーのシェルからなるコア・シェルポリマーなどであり、特にスチレン-ブタジエンブロック共重合体およびブタジエン部分の一部又は全てが水素添加されたスチレン-ブタジエンブロック共重合体が好ましい。

【0015】また、これらのゴム状重合体を、エポキシ化合物や不飽和カルボン酸及びその誘導体などで変性したものを用いることもできる。本発明において(D)成分として用いられる、分子内にカルボン酸基、酸無水物基、エポキシ基、アミノ基または水酸基を有する化合物の具体例としては、マレイン酸、フマル酸、クロロマレイン酸、シス-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸及びこれらの酸無水物、エステル、半アルキルエステル、アミド、イミド、クエン酸、リンゴ酸等があげられるが、特に、α、β-不飽和ジカルボン酸およびその誘導体、具体的には、マレイン酸及び無水マレイン酸が好適である。これらの化合物は、それぞれ単独で用いても良いし2種以上を組み合わせ用いても良い。(D)成分の添加量は、前記(A)、(B)、(C)及び(E)成分の合計量100重量部に対して、0.05~5重量部、好ましくは0.1~1重量部の範囲で選ぶ事

が望ましい。この添加量が、0.05重量部未満では、ポリフェニレンエーテルの分散粒径が大きくなり物性上好ましくないし、また5重量部を超える添加量を用いてもそれによる効果の増大はみられず、経済的に不利である。

【0016】本発明において(E)成分として用いられる変性ブロック共重合体のベースとなるブロック共重合体は、芳香族ビニル化合物の重合体ブロック1個以上と、共役ジェン化合物の重合体ブロック1個以上とから構成され、直鎖状、分岐状、放射状あるいはこれらの組み合わせのいずれでも良い。このベースブロック共重合体における芳香族ビニル化合物の含有率は、60~97重量%の範囲にあることが好ましい。このベースブロック共重合体の具体例としては、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソプレンブロック共重合体等が挙げられる。

【0017】このベースブロック共重合体を変性するのに用いられる不飽和ジカルボン酸及びその誘導体としては、例えばマレイン酸、フマル酸、クロロマレイン酸、シス-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸及びこれらの酸無水物、エステル、半アルキルエステル、アミド、イミド等が挙げられるが、特に α 、 β -不飽和ジカルボン酸及びその誘導体、具体的には、マレイン酸及び無水マレイン酸が好適である。

【0018】不飽和ジカルボン酸及びその誘導体は、それぞれ単独で用いても良いし2種以上を組み合わせ用いても良い。該変性ブロック共重合体は、不飽和ジカルボン酸及びその誘導体が該ブロック共重合体100重量部当たり、0.05~5重量部になるようにグラフト変性したものである。本発明組成物における(A)ポリフェニレンエーテル、(B)ポリアミド、(C)ゴム状重合体の配合割合については、前記(A)、(B)及び(C)成分の合計重量に基づき、ポリフェニレンエーテルが25~70重量%、好ましくは30~60重量%、ポリアミドが25~70重量%、好ましくは30~60重量%、ゴム状重合体が1~30重量%、好ましくは2~20重量%の範囲である。

【0019】本発明において、(A)、(B)、(C)3成分を、前記の配合割合にするのは、ポリフェニレンエーテルが70重量%を超えまたはポリアミドが25重量部未満では、ポリアミドを連続相とすることが難しく、ポリアミドの特徴である耐油性、成形加工性等を損なうためである。一方、ポリフェニレンエーテルが25重量部未満またはポリアミドが70重量%を超えては高荷重下での耐熱性が劣り好ましくない。またゴム状重合体は耐衝撃性向上のために必要であり、1重量部未満では、耐衝撃性が低く、30重量%を超える量は耐衝撃性向上のためには必要としないし剛性および耐熱性が低下し好ましくない。さらに、(E)成分として用いられる変性ブロック共重合体の配合割合は、前記(A)、

(B)、(C)および(E)成分の合計重量に基づき0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%である。0.1重量%より少ない場合は、分散粒径を小さくする効果ならびに成形機内滞留時や該樹脂組成物を再生使用する際の粒子径の安定化効果が発揮されず、10重量%より多い場合も、それによる効果の増大は見られず、経済的に不利である。

【0020】次に、本発明組成物の一般的な製造方法について説明するが、もちろん前記の各条件が満足されておれば、他の製造方法を用いることもできる。すなわち、本発明組成物は、(A)ポリフェニレンエーテル、(B)ポリアミド、(C)ゴム状重合体、(D)分子内にカルボン酸基、酸無水物基、エポキシ基、アミノ基または水酸基を有する化合物、さらには、(E)変性ブロック共重合体を熔融混合することにより得られる。

【0021】混練方法は全成分を一括混練しても良いし、予め(A)、(D)および(E)成分を予備混練した後に残りの成分を混練しても良い。また、(E)成分の変性ブロック共重合体の製造時に、すなわちベースブロック共重合体と(D)成分の不飽和ジカルボン酸やその誘導体とを押出機内で混練、反応させる際に、同時に(A)成分のポリフェニレンエーテルや(C)成分のゴム状重合体を供給し、(B)成分のポリアミドを押出機の途中から供給して、一度で熔融混練し、組成物化することが工程の簡略化の観点から好ましい。

【0022】熔融混練りする温度及び時間は、使用するポリアミドの種類や、ポリアミドとポリフェニレンエーテルとの配合比によって異なるが、通常、240~370℃、好ましくは280~340℃の範囲の温度が、また0.1~10分、好ましくは0.3~3分程度の混練時間が適当である。熔融混練装置としては、押出機、ニーダー、ロールなどを用いることができるが、特に好適なのは押出機である。

【0023】本発明組成物には、所望に応じ他のポリマー、安定剤、可塑剤、滑剤、難燃剤、あるいは粒子状の無機充填剤、ガラス繊維、カーボン繊維などを添加することができる。

【0024】

【実施例】つぎに、実施例により本発明を具体的に説明する。以下の実施例は、いずれも例示的なものであって、本発明の内容を限定するものではない。実施例および比較例において使用した成分は以下のものである。

(A)成分：ポリフェニレンエーテル；固有粘度が0.54(30℃、クロロホルム中)であるポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル

(B)成分：ポリアミド

B-1；6-ナイロン(旭化成工業(株)製、ナイロンSBR)

(C)成分：ゴム状重合体

C-1；水素添加スチレン-ブタジエンブロック共重合

7

体（スチレン成分35%、数平均分子量約17万）
C-2；スチレン-ブタジエンブロック共重合体（旭化成工業（株）製、タフブレン（登録商標）200）

（E）成分；変性ブロック共重合体

スチレン単位を70重量%含有するスチレン-ブタジエンブロック共重合体の無水マレイン酸変性品。該スチレン-ブタジエンブロック共重合体100重量部に、無水マレイン酸2重量部および安定剤としてのフェノチアジン0.5重量部を配合し、二軸押出機を用いて290℃にて溶融押出を行うことにより製造した。この変性ブロック共重合体樹脂をトルエンに溶解させ、中和滴定を行ったところ、マレイン酸残基の含有量は、約0.5%であった。

【0025】また、得られた樹脂組成物については、次の方法に従って評価した。射出成形機（東芝機械（株）製IS80C、シリンダー温度280℃、成形サイクル1分）で試験片を作成し、次の物性測定ならびに試験を実施した。

- （1）アイゾッド衝撃強度（IZOD）：ASTM D-256，ノッチ付き
- （2）加熱変形温度（HDT）：ASTM D-648，4.6kg/荷重
- （3）メルトフローレート（MFR）：ASTM D-1238に準拠し、温度280℃、荷重5kgで測定した。

【0026】

【実施例1】（A）成分としてのポリ（2，6-ジメチル-1，4-フェニレン）エーテル（PPE）40重量部、（C）成分としての水素添加スチレン-ブタジエンブロック共重合体13重量部および（D）成分としての無水マレイン酸0.4重量部を、スクリュー径40mmの同方向回転二軸押出機のトップ（前段）から供給し、（B）成分としての表1に示すポリアミド47重量部と安定剤としてのトリ（2，4-ジターシャリブチルフェニル）フォスファイト（チバガイギー社製、イルガ

8

フォス168）0.1重量部、酸化亜鉛0.15重量部および硫化亜鉛0.15重量部を押出機途中（中段）から供給して、300℃、300rpmで押出混練りし、組成物ペレットを得た。ついで前記した方法により各種試験を行った。評価結果を表1に示す。

【0027】

【実施例2、比較例1および2】（A）成分としてのポリ（2，6-ジメチル-1，4-フェニレン）エーテル（PPE）39重量部、（C）成分としての水素添加スチレン-ブタジエンブロック共重合体13重量部、（E）成分としての変性ブロック共重合体および（D）成分としての無水マレイン酸0.4重量部を、スクリュー径40mmの同方向回転二軸押出機のトップ（前段）から供給し、（B）成分としての表1に示すポリアミド47重量部と安定剤としてのトリフェニルフォスファイト（チバガイギー社製、イルガフォス168）0.1重量部、酸化亜鉛0.15重量部および硫化亜鉛0.15重量部を押出機途中（中段）から供給して、300℃、300rpmで押出混練りし、組成物ペレットを得た。ついで前記した方法により各種試験を行った。

【0028】評価結果を表1に示す。

【0029】

【実施例3、4および5】実施例2において、（B）成分としてポリアミドを表1に示すポリアミドにし、（E）成分としての変性ブロック共重合体に変えて未変性のブロック共重合体、（C）成分として、C-1の水素添加スチレン-ブタジエンブロック共重合体とC-2のスチレン-ブタジエンブロック共重合体を用い、スチレン-ブタジエンブロック共重合体は押出機途中（中段）から供給して、同条件にて押出混練りし、ペレット化した。ついで前記した方法により各種試験を行った。評価結果を表1に示す。

【0030】

【表1】

組成 実施例	配合組成 (重量部)					物 性			
	(A)	(B-1) (6-ナロ)	(B-2) (6-6-ナロ)	(C-1)	(C-2)	(E)	IZOD kg-cm/cm	HDT °C	MFR g/10min
実施例 1	40	7	40	13	-	-	75	184	19
実施例 2	39	7	40	13	-	1	82	183	18
比較例 1	39	47	-	13	-	1	84	171	20
比較例 2	39	-	47	13	-	1	62	185	13
実施例 3	39	15	32	13	-	1 ^(*)	83	181	19
実施例 4	39	15	32	6.5	6.5	1 ^(*)	81	180	18
実施例 5	39	15	32	-	13	1 ^(*)	80	180	18

注) (*1) : 未変性ブロック共重合体 (旭化成工業 (株) 製、アサフレックス810)

【0031】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、本来のポリフェニレンエーテル、ポリアミドおよびゴム状重合体からなる組成物の優れた耐熱性、成形加工性、耐油性、機械的

特性を、さらに向上した材料を提供する事が出来る。したがって、本発明の樹脂組成物は、自動車、電気・電子部品等の各種用途に有用であり、さらに用途の拡大が期待出来る。